

Rec'd PCT/PTO 14 JUL 2005

PCT/EP2004 / 000086

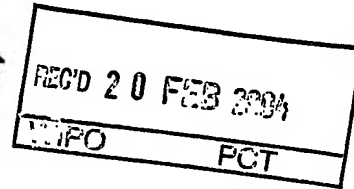
BUNDE REPUBLIK DEUTSCHLAND

101542341

EP04 / 00086

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 02 088.8

Anmeldetag:

21. Januar 2003

Anmelder/Inhaber:

Bayer AG, Leverkusen/DE

Bezeichnung:

Cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, ihre
Herstellung und Verwendung

IPC:

C 08 G 64/16

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Oktober 2003
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

Best Available Copy

Cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, ihre Herstellung und
Verwendung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung bestimmter Produkte sowie die daraus erhältlichen Produkte.

10 Aromatische Polycarbonate gehören zur Gruppe der technischen Thermoplaste. Sie zeichnen sich durch die Kombination der technologisch wichtigen Eigenschaften Transparenz, Wärmeformbeständigkeit und Zähigkeit aus.

15 Zur Gewinnung hochmolekularer linearer Polycarbonate nach dem Phasengrenzflächenverfahren werden im Zweiphasengemisch die Alkalisalze von Bisphenolen mit Phosgen umgesetzt. Das Molekulargewicht kann durch die Menge an Monophenolen gesteuert werden. Bei diesen Umsetzungen entstehen praktisch ausschließlich lineare Polymere. Dies kann durch Endgruppenanalyse nachgewiesen werden.

20 Zur Herstellung von linearen Polycarbonaten nach dem Phasengrenzflächenverfahren sei beispielhaft auf H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, New York 1964 S. 33 ff. und auf Polymer Reviews, Vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, New York 1965, Kap. VIII, S. 325
25 verwiesen.

In EP-A 0 827 948 ist ein Verfahren beschrieben, in dem ausgehend von Gemischen spezieller Bischlorkohlensäureester Gemische cyclischer Polycarbonate erhalten werden können. In der Publikation von D. J. Brunelle, Polymer International 37
30 (1995) 179-186 wird beschrieben, wie durch Hydrolyse/Kondensationsreaktionen

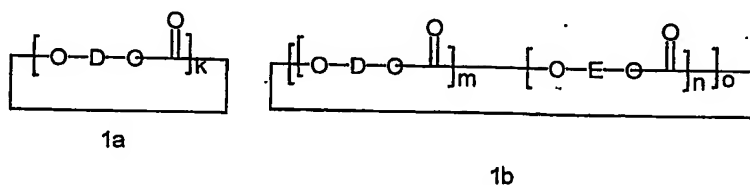
von aromatischen Bischlorformiaten cyclische oligomere Carbonate hergestellt werden können.

5 Cyclische Polycarbonate sind wegen ihrer im Vergleich zu linearen Polycarbonaten besseren Fließfähigkeit besonders für Anwendungen von Interesse, bei denen gutes Fließen der Polymerschmelze erwünscht ist, d. h. zum Beispiel beim Spritzgießen komplexer Strukturen.

10 Die im Stand der Technik vorbeschriebenen cyclischen Polycarbonate bzw. deren Herstellungsverfahren sind jedoch bezüglich ihrer Herstellung unbefriedigend bzw. haben den Nachteil, dass sie nicht in einem Schritt gewonnen werden können. Es werden erst Bischlorameisensäureester synthetisiert, die dann in einem separaten Syntheseschritt als Edukte verwendet werden.

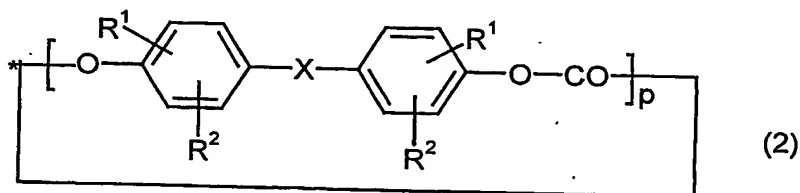
15 Es bestand daher die Aufgabe, cyclische Polycarbonate und Verfahren zu deren Herstellung verfügbar zu machen, welche diese Nachteile vermeiden. Diese Aufgabe wird überraschenderweise durch die erfindungsgemäßen Polycarbonate bzw. Herstellungsverfahren gelöst, bei dem in einem Schritt, ausgehend von Bisphenolen ohne Herstellung bzw. Isolation von Bischlorameisensäureestern cyclische Polycarbonate bzw. Copolycarbonate gewonnen werden können.

20 Gegenstand der Erfindung sind cyclische Polycarbonate bzw. Copolycarbonate der allgemeinen Formeln (1a) und (1b),



25 worin der Rest O-D-O bzw. O-E-O für beliebige Diphenolatreste steht, in denen -D- und -E- ein aromatischer Rest mit 6 bis 40 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische oder kondensierte, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende aromatische

Kerne enthalten kann und gegebenenfalls mit C_1 - C_{12} -Alkylresten oder Halogen substituiert ist und aliphatische Reste, cycloaliphatische Reste, aromatische Kerne oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann und in denen k für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 2 und 2000, besonders bevorzugt zwischen 2 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 2 und 300 steht, m, n und o jeweils unabhängig voneinander für Zahlen zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 1 und 2000, besonders bevorzugt zwischen 1 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 und insbesondere bevorzugt zwischen 1 und 300 stehen.



Bevorzugte Struktureinheiten der erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate leiten sich von allgemeinen Strukturen der Formel (2) ab, wobei die Klammer die zugrunde liegenden Diphenolatreste beschreibt, in denen R_1 und R_2 unabhängig voneinander für H, lineare oder verzweigte C_1 - C_{18} -Alkyl- oder Alkoxyreste, Halogen wie Cl oder Br oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest, bevorzugt für H oder lineare oder verzweigte C_1 - C_{12} -Alkyl-, besonders bevorzugt für H oder C_1 - C_8 -Alkylreste und ganz besonders bevorzugt für H oder Methyl stehen,

X für eine Einfachbindung, einen C_1 - bis C_6 -Alkyl-, C_2 - bis C_5 -Alkyliden-, C_5 - bis C_6 -Cycloalkylidenrest, der mit C_1 - bis C_6 -Alkyl, vorzugsweise Methyl- oder Ethylresten substituiert sein kann, oder einen C_6 - bis C_{12} -Arylenrest, der gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht, wobei p für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000, bevorzugt zwischen 2 und 2000, besonders bevorzugt zwischen 2 und 1000 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 500 und insbesondere zwischen 2 und 300 steht.

Besonders bevorzugt leiten sich die Diphenolatreste in den Formeln (1a und b) und (2) von den im folgenden noch genannten, geeigneten Diphenolen ab.

5 Beispielhaft werden für die Diphenole, die der allgemeinen Formel (2) zugrundeliegen, Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxybiphenyle, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, α, α' -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie
10 deren kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen, und auch α, ω -Bis-(hydroxyphenyl)-polysiloxane genannt.

Bevorzugte Diphenole sind beispielsweise 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC), 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-*p*-diisopropylbenzol, 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind beispielsweise 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M), 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

Ganz besonders bevorzugt sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 4,4'-Dihydroxybiphenyl (DOD), 1,3-Bis[2-(4-hydroxyphenyl)-2-propyl]-benzol (Bisphenol M) und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan (Bisphenol TMC).

5

Die Diphenole können sowohl allein als auch im Gemisch miteinander verwendet werden; es sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate einbezogen. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (siehe z.B. H. J. Buysch et al.; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, New York 1991, 5. Ed., Vol. 19, p. 348).

10

Es können auch geringe Mengen, vorzugsweise Mengen zwischen 0.05 und 2.0 mol-%, bezogen auf die Mole eingesetzter Diphenole, an tri- oder multifunktionellen Verbindungen, insbesondere solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen als sogenannte Verzweiger, mitverwandt werden. Dadurch ergeben sich selbstverständlich Abweichungen von den idealisierten und nur beispielhaft angeführten Formeln (1) und (2), da es dann zu verzweigenden Strukturen kommt.

15

20

25

Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen sind beispielsweise Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis-[4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, 2,6-Bis-(2-hydroxy-5'-methylbenzyl)-4-methylphenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-propan, Hexa-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenyl]-orthoterephthalsäureester, Tetra-[4-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenoxy]-methan, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan und 1,4-Bis-(4',4''-dihydroxytriphenyl)-methylbenzol.

30

Weitere mögliche Verzweiger sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung cyclischer Polycarbonate und Copolycarbonate der Formeln (1a) und (1b) dadurch gekennzeichnet, dass Bisphenole in wässriger alkalischer Lösung gelöst werden und
5 gleichzeitig mit einer gegebenenfalls in einem Lösemittel gelösten Carbonatquelle in ein Zweiphasengemisch aus wässriger alkalischer Lösung einem organischen Lösemittel und einem Katalysator, bevorzugt einer Aminverbindung, unter Rühren getropft werden.

10 Die Bisphenole werden in wässriger alkalischer Lösung in Konzentrationen von 0,05 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 12 Gew.-% besonders bevorzugt 0,08 bis 10 Gew.-% und ganz besonders 0,08 bis 8 Gew.-% gelöst.

15 Der Begriff "wässrige alkalische Lösung" steht im Kontext dieser Erfindung, sowohl als Lösungsmittel für die Bisphenole als auch als Bestandteil des vorgelegten Zweiphasengemisches für eine Lösung bestehend aus Wasser, in dem mindestens ein basisches Alkali- oder Erdalkalimetallsalz gelöst ist. Bevorzugt sind Hydroxide, insbesondere Natrium- und/oder Kaliumhydroxide. Die Konzentration der Salze ist dabei grundsätzlich beliebig liegt aber bevorzugt zwischen 0,1 und 20 Gew.-%,
20 besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 18 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere ganz besonders bevorzugt zwischen 0,2 bis 12 Gew.-%.

Bei der Verwendung von Phosgen als Carbonatquelle beträgt das Volumenverhältnis
25 wässrige alkalische Lösung zu organischem Lösemittel 5:95 bis 95:5 bevorzugt 20:80 bis 80:20, besonders bevorzugt 30:70 bis 70:30 und ganz besonders bevorzugt 40:60 bis 60:40. Das Molverhältnis Bisphenol zu Phosgen ist kleiner als 1:10, bevorzugt kleiner als 1:6 besonders bevorzugt kleiner als 1:4 und ganz besonders bevorzugt kleiner als 1:3. Die Konzentration der erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate
30 und Copolycarbonate in der organischen Phase beträgt 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt

0,3 bis 12 Gew.-% , besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,7 bis 8 Gew.-%.

5 Die Konzentration der Aminverbindung beträgt bezogen auf die eingesetzte Bisphenolmenge 0,1 bis 10 mol-%, bevorzugt 0,2 bis 8 mol-%, besonders bevorzugt 0,3 bis 6 mol-% und ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 5 mol-%.

1,0 Bei Verwendung von Phosgen und Diphosgen sind auch Tetraalkylammoniumsalze als Katalysatoren geeignet, die geeigneten Mengen an Diphosgen berechnen sich dann entsprechend den Äquivalenten zum Phosgen.

15 Bei Verwendung von Triphosgen ist Tetraphenylphosphoniumchlorid als Katalysator besonders geeignet, die geeigneten Mengen an Triphosgen berechnen sich dann entsprechend den Äquivalenten zum Phosgen.

20 Unter Bisphenolen sind die oben genannten Diphenole, unter Umständen mit Anteilen der oben genannten Verzweiger, zu verstehen. Bei der Carbonatquelle handelt es sich um Phosgen, Diphosgen oder Triphosgen, bevorzugt um Phosgen. Für den Fall, dass Phosgen eingesetzt wird, kann gegebenenfalls auf ein Lösemittel verzichtet und das Phosgen direkt in das Reaktionsgemisch eingeleitet werden.

25 Als Katalysator können tertiäre Amine wie Triethylamin oder N-Alkylpiperidine eingesetzt werden. Als Katalysatoren geeignet sind Trialkylamine und 4-(Dimethylamino)pyridin. Besonders geeignet sind Triethylamin, Tripropylamin, Triisopropylamin, Tributylamin, Triisobutylamin, N-Methylpiperidin, N-Ethylpiperidin, und N-Propylpiperidin. Dabei sind geringe Mengen an Katalysator für die Cyclisierung vorteilhaft und zwar 0,2-25 mol-%, besonders 0,5-5 mol-%, ganz besonders 0,8-3 mol-% (rel. zur Menge der Diphenole).

Als organisches Lösemittel kommen halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid und/oder Chlorbenzol, Dichlorbenzol oder Trichlorbenzol oder Gemische davon in Frage.

- 5 Die Reaktionstemperatur kann -5°C bis 200°C betragen, bevorzugt 0°C bis 120°C besonders bevorzugt 0°C bis 100°C und ganz besonders bevorzugt 5°C bis 80°C betragen.

- 10 Die Molekulargewichte M_w der erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate liegen im Bereich von 600 bis 1000000 g/mol, bevorzugt zwischen 600 und 500000 g/mol besonders bevorzugt zwischen 600 und 250000 g/mol und ganz besonders bevorzugt zwischen 600 und 120000 g/mol und insbesondere zwischen 600 und 80000 g/mol (bestimmt mittels GPC und Polycarbonateichung).

- 15 Bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt sind Ausführungsformen, welche von den unter bevorzugt, besonders bevorzugt oder ganz besonders bevorzugt bzw. vorzugsweise etc. genannten Parametern, Verbindungen, Definitionen und Erläuterungen Gebrauch machen.

- 20 Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Definitionen, Parameter, Verbindungen und Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden.

- 25 Die erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate können in bekannter Weise aufgearbeitet und zu beliebigen Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise durch Extrusion oder Spritzguss.

- 30 Den erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonaten und Copolycarbonaten können noch andere aromatische Polycarbonate und/oder andere aromatische

Polyestercarbonate und/oder andere aromatische Polyester in bekannter Weise zugemischt werden.

5 Den erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonaten und Copolycarbonaten können noch die für diese Thermoplasten üblichen Additive wie Füllstoffe, UV-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antistatika und Pigmente in den üblichen Mengen zugesetzt werden; gegebenenfalls können das Entformungsverhalten, das Fließverhalten, und/oder die Flammwidrigkeit noch durch Zusatz externer Entformungsmittel, Fließmittel, und/oder Flammschutzmittel verbessert werden (z.B. 10 Alkyl- und Arylphosphite, -phosphate, -phosphane, -niedermolekulare Carbonsäureester, Halogenverbindungen, Salze, Kreide, Quarzmehl, Glas- und Kohlenstofffasern, Pigmente und deren Kombination. Solche Verbindungen werden z. B. in WO 99/55772, S. 15 – 25, und in den entsprechenden Kapiteln des "Plastics Additives Handbook" , ed. Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Publishers, 15 Munich. beschrieben).

Die erfindungsgemäßen cyclischen Polycarbonate und Copolycarbonate, gegebenenfalls in Abmischung mit anderen Thermoplasten und/oder üblichen Additiven, können zu beliebigen Formkörpern/Extrudaten verarbeitet überall dort 20 eingesetzt werden, wo bereits bekannte Polycarbonate, Polyestercarbonate und Polyester eingesetzt werden. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils eignen sie sich insbesondere als Substratmaterialien für optische Datenspeicher wie z.B. CD, CD-R, DVD, oder DVD-R, sind aber auch beispielsweise als Folien im Elektrosektor als Formteile im Fahrzeugbau und als Platten für Abdeckungen im Sicherheitsbereich 25 einsetzbar. Weitere mögliche Anwendungen der erfindungsgemäßen Polycarbonate sind:

1. Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen.
- 30 2. Herstellung von Folien, insbesondere Skifolien.

3. Herstellung von Blaskörpern (siehe beispielsweise US-Patent 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 Gallon Wasserflaschen.
4. Herstellung von lichtdurchlässigen Platten, insbesondere von Hohlkammerplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie
5 Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen.
5. Herstellung optischer Datenspeicher.
6. Zur Herstellung von Ampelgehäusen oder Verkehrsschildern.
7. Zur Herstellung von Schaumstoffen (siehe beispielsweise DE-B 1 031 507).
8. Zur Herstellung von Fäden und Drähten (siehe beispielsweise DE-B 1 137 167
10 und DE-A 1 785 137).
9. Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Glasfasern für lichttechnische Zwecke (siehe beispielsweise DE-A 1 554 020).
10. Als transluzente Kunststoffe mit einem Gehalt an Bariumsulfat, Titandioxid
15 und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP-A 634 445, EP-A 269324) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und lichtstreuenden Formteilen.
11. Zur Herstellung von Präzisionsspritzgussteilchen, wie beispielsweise Linsenhalterungen. Hierzu verwendet man Polycarbonate mit einem Gehalt an Glasfasern, die gegebenenfalls zusätzlich etwa 1 - 10 Gew.-% MoS₂, bezogen
20 auf Gesamtgewicht, enthalten.
12. Zur Herstellung optischer Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (siehe beispielsweise DE-A 2 701 173).
13. Als Lichtübertragungsträger, insbesondere als Lichtleiterkabel (siehe beispielsweise EP-A 0 089 801).
- 25 14. Als Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse sowie Steckverbinder.
15. Herstellung von Mobiltelefongehäusen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Parfüm, Rasierwasser und Hautschweiß.
16. Network interface devices
- 30 17. Als Trägermaterial für organische Fotoleiter.

18. Zur Herstellung von Leuchten, z. B. Scheinwerferlampen, als sogenannte "head-lamps", Streulichtscheiben oder innere Linsen.
19. Für medizinische Anwendungen, z.B. Oxygenatoren, Dialysatoren.
20. Für Lebensmittelanwendungen, wie z. B. Flaschen, Geschirr und Schokoladen-
5 formen.
21. Für Anwendungen im Automobilbereich, wo Kontakt zu Kraftstoffen und Schmiermitteln auftreten kann, wie beispielsweise Stoßfänger gegebenenfalls in Form geeigneter Blends mit ABS oder geeigneten Kautschuken.
22. Für Sportartikel, wie z. B. Slalomstangen oder Skischuhschnallen.
- 10 23. Für Haushaltsartikel, wie z. B. Küchenspülen und Briefkastengehäuse.
24. Für Gehäuse, wie z. B. Elektroverteilerschranke.
25. Gehäuse für Elektrozahnbürsten und Föngehäuse
26. Transparente Waschmaschinen – Bullaugen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber der Waschlösung.
- 15 27. Schutzbrillen, optische Korrekturbrillen.
28. Lampenabdeckungen für Kücheneinrichtungen mit verbesserter Beständigkeit gegenüber Küchendunst insbesondere Öldämpfen.
29. Verpackungsfolien für Arzneimittel.
30. Chip-Boxen und Chip-Träger
- 20 31. Für sonstige Anwendungen, wie z. B. Stallmasttüren oder Tierkäfige.

Die Formkörper und Extrudate aus den erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand dieser Anmeldung.

- 25 Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung illustrieren ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiele:

Beispiel 1

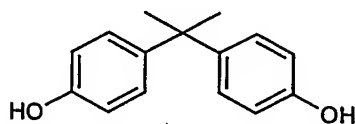
5 27,4 g (120 mmol) Bisphenol A und 28,8 g (720 mmol) NaOH werden in 1000 ml Wasser gelöst. Diese Lösung wird unter Rühren gleichzeitig mit 23,74 g (240 mmol) Phosgen zu einem Gemisch bestehend aus 1400 ml Dichlormethan, 2,4 g (40 mmol) NaOH, 400 ml Wasser und 3,04 g (3 mmol) Triethylamin gegeben. Dabei wird die Temperatur durch gelegentliches Kühlen zwischen 19 und 21°C gehalten. Die Zutropfzeit beträgt etwa 1 Stunde. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, zunächst mit verdünnter Phosphorsäure gewaschen und dann mit Wasser neutral gestellt. Nach Trocknung mit Natriumsulfat wird die organische Phase im Vakuum eingeengt und bei 80 °C im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Ausbeute: 22,31 g.

10

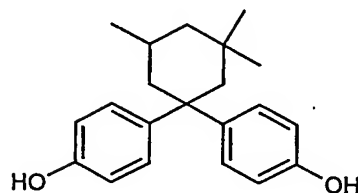
15 Ein Teil wurde in Methylenchlorid gelöst und mit Methanol gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuumtrockenschrank bei 80°C über Nacht getrocknet. Mittels MALDI-TOF wurden ausschließlich BPA-Polycarbonat-Cyclen (als Li-Addukte) nachgewiesen. U. a. wurden folgende Molmassen detektiert: 769, 1023, 1277 und 1531 g/mol.

20

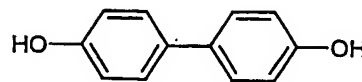
Auf analoge Weise wurden cyclische Copolycarbonate aus folgenden Bisphenolen hergestellt:



BP-A



BP-TMC



DOD

Zur Herstellung der cyclischen Copolycarbonate wurden die in der folgenden Tabelle angegebenen Mengenverhältnisse (mol-%) eingesetzt:

	BP-A	BP-TMC	DOD
Beisp. 2	65	35	--
Beisp. 3	70	--	30

Die resultierenden Produkte wurden mittels MALDI-TOF untersucht. In Beispiel 2 treten u. a. Cyclen der Massen 1269, 1360 und 1442 auf, bei denen sich um cyclische Copolycarbonate aus BPA und BP-TMC mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen handelt. In Beispiel 3 treten u. a. Cyclen der Massen 1618, 1660, 1701 und 1744 auf, bei denen es sich um cyclische Copolycarbonate aus BPA und DOD mit unterschiedlichen Monomerverhältnissen handelt.

Beispiel 4

Synthesen cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylamin als Katalysator

Eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) und NaOH (120 mmol) in 200 mL Wasser sowie eine Lösung von Diphosgen (20 mmol) in trockenem Dichlormethan (200 mL) werden unter schnellem Rühren zu einem Gemisch aus 50 mL Wasser (enthält 1 mmol NaOH) und 150 mL CH₂Cl₂ (enthält 0.5 mmol Triethylamin) getropft. Dieses

Zutropfen soll ca. 1 h in Anspruch nehmen und die Temperatur wird durch gelegentliches Kühlen mit kaltem Wasser im Bereich 19-21°C gehalten. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und mit wenig Natriumsulfat getrocknet. Dann wird die organische Phase im Vakuum eingeengt und das Produkt mit Methanol gefällt. Ausbeute 60-75 %. Die Ausbeute ist abhängig von der Art der Phasentrennung bei den Waschvorgängen und der Menge des Natriumsulfats.

Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt bis zur Messgrenze bei 18 kDa die Peaks von Cyclen. Unterhalb von 3 kDa erscheinen lediglich winzige Peaks von linearen Ketten mit zwei OH-Endgruppen. Die Menge von 2.5 mol-% Triethylamin relativ zu Bisphenol-A wurde als Optimum für die Cyclenbildung ermittelt.

Beispiel 5

Synthese cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA-Cl) als Katalysator

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 2, jedoch wird eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) TEBA-Cl (12 mmol) und NaOH (132 mmol) in 200 mL Wasser zugetropft. Unter Rühren werden 10 mmol TEBA-Cl in 50 mL Wasser statt Triethylamin vorgelegt. Ausbeute 61%, inhärente Viskosität = 2.72 dL/g (in CH₂Cl₂).

Beispiel 6

Synthese cyclischer Polycarbonate mit Triphosgen und Triethylamin als Katalysator

Eine Lösung von Bisphenol-A (21 mmol) und NaOH (125 mmol) in 150 mL Wasser sowie eine Lösung von Triphosgen (14 mmol) in trockenem CH₂Cl₂ (150 mL) werden gleichzeitig unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch aus CH₂Cl₂ (100 mL), Wasser (100 mL) und Triethylamin (10 mmol) getropft. Das Zutropfen dauert 1

h, wobei die Temperatur im Bereich 19-21°C gehalten wird. Schließlich wird das Reaktionsgemisch wie im Beispiel 1) aufgearbeitet. Ausbeute 71 %, inhärente Viskosität = 0.45 dL/g Im MALDI-TOF Massenspektrum sind (unabhängig von der Katalysatormenge) bis zum technischen Limit bei ca. 18 kDa nur Massenpeaks von Cyclen zu sehen.

Beispiel 7

Synthesen cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylamin als Katalysator

Eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) und NaOH (120 mmol) in 200 mL Wasser sowie eine Lösung von Diphosgen (20 mmol) in tr. Dichlormethan (200 mL) werden unter schnellem Rühren zu einem Gemisch aus 50 mL Wasser (enthält 1 mmol NaOH) und 150 mL CH₂Cl₂ (enthält 0.5 mmol Triethylamin) getropft. Dieses Zutropfen soll ca. 1 h in Anspruch nehmen und die Temperatur wird durch gelegentliches Kühlen mit kaltem Wasser im Bereich 19-21°C gehalten. Anschließend wird die organische Phase abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und mit wenig Natriumsulfat getrocknet. Dann wird die organische Phase im Vakuum eingeeengt und das Produkt mit Methanol gefällt. Ausbeute 60-75 %. Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt bis zur Messgrenze bei 18 kDa nur die Peaks von Cyclen.

Beispiel 8

Synthese cyclischer Polycarbonate mittels Diphosgen und Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA-Cl) als Katalysator

Die Durchführung erfolgt analog zu Beispiel 2, jedoch wird eine Lösung von Bisphenol-A (20 mmol) TEBA-Chlorid (12 mmol) und NaOH (132 mmol) in 200 mL Wasser zugetropft. Unter Rühren werden 10 mmol TEBA-Cl in 50 mL Wasser

statt Triethylamin vorgelegt. Ausbeute 61 %, inhärente Viskosität = 2.72 dL/g (in CH_2Cl_2).

Beispiel 9

5

Synthese cyclischer Polycarbonate mit Triphosgen und Triethylamin als Katalysator

10

15

Eine Lösung von Bisphenol-A (21 mmol) und NaOH (125 mmol) in 150 mL Wasser sowie eine Lösung von Triphosgen (14 mmol) in tr. CH_2Cl_2 (150 mL) werden gleichzeitig unter kräftigem Rühren zu einem Gemisch aus CH_2Cl_2 (100 mL), Wasser (100 mL) und Triethylamin (10 mmol) getropft. Das Zutropfen soll ca. 1 h dauern, wobei die Temperatur im Bereich 19-21°C gehalten wird. Schließlich wird das Reaktionsgemisch wie im Beispiel 1) aufgearbeitet. Ausbeute 71 %, inhärente Viskosität = 0.45 dL/g. Im MALDI-TOF Massenspektrum sind (unabhängig von der Katalysatormenge) bis zum technischen Limit bei ca. 18 kDa nur Massenpeaks von Cyclen zu sehen.

Beispiel 10

20

Synthese cyclischer Polycarbonate mittels Triphosgen und Tetraphenylphosphoniumchlorid (Ph_4PCl)

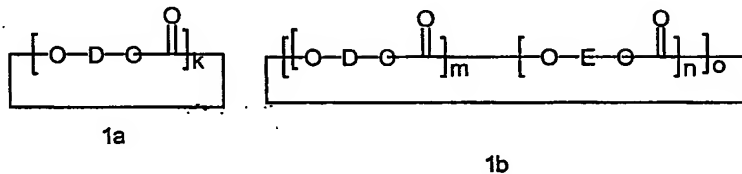
25

30

Bisphenol-A (24 mmol) und NaOH (140 mmol) werden in 200 mL H_2O gelöst und auf +4/+5°C gekühlt. Ferner, wird eine Lösung von Triphosgen (14 mmol) in tr. CH_2Cl_2 (200 mL) auf +4/+5°C gekühlt. Ph_4PCl (12 mmol) werden dann zur NaOH Lösung gegeben und beide Lösungen werden unter Kühlung mit Eis mittels eines "highspeed-Rührer" gemischt. Nach 10 min wird ein normaler Flügelrührer eingesetzt und noch 50 min ohne Kühlung weitergerührt. Danach wird der Ansatz wie im Beispiel 1) aufgearbeitet. Ausbeute 73 %, inhärente Viskosität = 0.76 dL/g. Das MALDI-TOF Massenspektrum zeigt nur geringe Mengen linearer Ketten und weit überwiegend Cyclen.

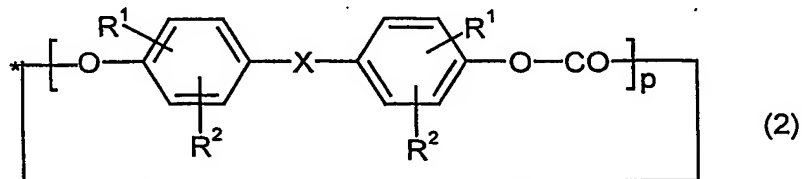
Patentansprüche

1. Cyclische Polycarbonate bzw. Copolycarbonate der allgemeinen Formeln (1a) und (1b),



worin der Rest O-D-O bzw. O-E-O für beliebige Diphenolatreste steht, in denen -D- und -E- ein aromatischer Rest mit 6 bis 40 C-Atomen ist, der einen oder mehrere aromatische oder kondensierte, gegebenenfalls Heteroatome enthaltende aromatische Kerne enthält und gegebenenfalls mit C₁-C₁₂-Alkylresten oder Halogen substituiert ist und aliphatische Reste, cycloaliphatische Reste, aromatische Kerne oder Heteroatome als Brückenglieder enthalten kann, wobei k für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000 steht und m, n und o jeweils unabhängig von einander für Zahlen zwischen 1 und 4000 stehen.

2. Cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der allgemeinen Formel (2)



in welcher

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für H, lineares oder verzweigtes C₁-C₁₈ Alkyl- oder Alkoxy-, Halogen wie Cl oder Br oder für einen gegebenenfalls substituierten Aryl- oder Aralkylrest, X für eine Einfachbindung, einen C₁- bis C₆-Alkyl-, C₂- bis C₅-Alkyliden-,

C₅- bis C₆-Cycloalkyldenrest, der mit C₁- bis C₆-Alkyl substituiert sein kann, oder einen C₆- bis C₁₂-Arylenrest, der gegebenenfalls mit weiteren Heteroatome enthaltenden aromatischen Ringen kondensiert sein kann, steht und p für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4000 steht.

5

3. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonate und Copolycarbonate gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass Diphenole in wässriger alkalischer Lösung gelöst werden und gleichzeitig mit einer gegebenenfalls in einem Lösemittel gelöste Carbonatquelle in ein Zweiphasengemisch aus einer wässrigen alkalischen Lösung, einem organischen Lösemittel und einem Katalysator unter Rühren getropft werden.

10

4. Verwendung der Polycarbonate gemäß Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von Produkten im Extrusions- und Spritzgussverfahren.

15

5. Produkte enthaltend die Polycarbonate gemäß Ansprüchen 1 und 2 .

Cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, ihre Herstellung und
Verwendung

Z u s a m m e n f a s s u n g

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind cyclische Polycarbonate und Copolycarbonate, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung bestimmter Produkte sowie die daraus erhältlichen Produkte.